

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-275156

出 願 人

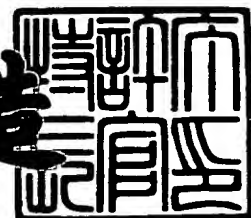
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 3月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3020936

【書類名】 特許願

【整理番号】 12B0040061

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成12年 9月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B08B 3/12

【発明の名称】 超音波洗浄方法とその装置

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝  
生産技術センター内

【氏名】 速水 直哉

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100081732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100075683

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超音波洗浄方法とその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超音波を印加した洗浄液を被洗浄体に供給して、前記被洗浄体を洗浄する超音波洗浄方法において、

前記洗浄液に対して超音波を所定間隔の ON-OFF 繰り返しで印加することを特徴とする超音波洗浄方法。

【請求項 2】 前記超音波をパルス状の搬送波に重畳させていることを特徴とする請求項 1 記載の超音波洗浄方法。

【請求項 3】 前記搬送波の周波数は、前記超音波の周波数より低いことを特徴とする請求項 1 記載の超音波洗浄方法。

【請求項 4】 前記振動子の共振周波数が 0.6MHz から 2.6MHz の間であることを特徴とする請求項 1 記載の超音波洗浄方法。

【請求項 5】 搬送波のデューティ比が 80% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の超音波洗浄方法。

【請求項 6】 被洗浄体を保持する保持機構と、超音波振動子を有し、供給されてきた洗浄液に対して超音波を印加して前記被洗浄体に該洗浄液を供給する超音波洗浄ユニットを有する超音波洗浄装置において、

前記超音波振動子を所定間隔の ON-OFF 繰り返し駆動する駆動手段とを有することを特徴とする超音波洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板を洗浄する超音波洗浄方法とその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板などの製造工程では、種々の微細加工の前後で、半導体基板やガラス基板などに付着したサブ・ミクロンオーダのパ

ーティクルを洗浄除去している。

【 0 0 0 3 】

通常、これらの洗浄は、洗浄液として薬液を用いる化学洗浄と、その洗浄液に超音波を印加する超音波洗浄等の物理洗浄が併用して用いられている。化学洗浄は微粒子の除去に有効であり、一方、物理洗浄は強固に付着した比較的大きな粒子の除去に有効である。

【 0 0 0 4 】

この洗浄工程では、洗浄を行う際の除去せねばならない粒子の大きさは0. 1  $\mu$ mオーダであり、洗浄液中には金属イオンの溶出が無いようにしなければならない。このような洗浄工程で用いられる超音波処理装置としては、ディップタイプとスリットタイプとがよく用いられている。ディップタイプは、半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板などの被洗浄体が入れられた洗浄槽中に処理液を満たし、洗浄槽の底面または側面に振動板と共に取り付けられた超音波振動子から、超音波を洗浄槽に放射して、処理液に超音波振動を加えて、洗浄を行なうものである。

【 0 0 0 5 】

ただし、ガラス基板の場合、そのサイズが1 m角以上m、または半導体基板の場合、そのサイズが1 2 インチ以上等、表面処理や加工する面での寸法が大型になると、ディップタイプで1つのキャリアに、例えば、2 5 枚ずつ被処理体を入れて同時に処理を行うことは難しい。そのため、スリットタイプで1枚ずつの処理で行う枚葉式を用いることが多い。このスリットタイプでは、通常、コンベアでワーク（被処理体）を移送し、この過程で洗浄等の種々の必要な処理が行われている。

【 0 0 0 6 】

スリットタイプの洗浄ユニットは、スリットが形成された中空状の本体を有する。この本体には処理液の供給管が接続されていて、この供給管から本体内へ供給された処理液がスリットから流出するように構成されている。

【 0 0 0 7 】

本体の内部には処理液の流路に面して薄い金属板や石英板などからなる振動板

が設けられている。この振動板には振動子が接着固定されている。振動板の共振周波数は、古くは25～100kHzが用いられてきたが、被洗浄体が受けるダメージが小さいことからMHz帯の超音波が最もよく用いられている。振動子に電圧を印加して振動板を超音波振動させれば、本体内に流入した処理液に超音波振動が付与され、スリットから流出する処理液によって被処理体の洗浄を行なっている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年の半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板に形成されるパターンの微細化により、従来ではダメージが小さいと言われていたMHz帯の超音波によっても、微細パターンに対しては、ダメージが発生していることが確認されてきている。また、超音波が半導体基板を形成しているシリコン結晶自体にもダメージを与えていることも確認されている。

## 【0009】

これらの微細パターンに対するダメージや、シリコン結晶に対するダメージは、製品歩留まりを著しく低下させる。そのため、それらのダメージを低下させるために超音波の出力を下げるのが考えられるが、そうすることによって、半導体基板の表面に付着しているパーティクルの除去効率が低下し、残留パーティクルにより製品歩留まりが低下する。

## 【0010】

本発明はこれらの事情にもとづいてなされたもので、被処理体の表面に付着したパーティクルの除去効率を低下させることなく、被処理体である半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板などに形成された微細パターンに対してダメージを与えない超音波洗浄方法とその装置を提供することを目的としている。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明による手段によれば、超音波を印加した洗浄液を被洗浄体に供給して、前記被洗浄体を洗浄する超音波洗浄方法において、

前記洗浄液に対して超音波を所定間隔のON-OFF繰り返しで印加すること

を特徴とする超音波洗浄方法である。

【 0 0 1 2 】

また請求項 2 の発明による手段によれば、前記超音波をパルス状の搬送波に重畳させていることを特徴とする超音波洗浄方法である。

【 0 0 1 3 】

また請求項 3 の発明による手段によれば、前記搬送波の周波数は、前記超音波の周波数より低いことを特徴とする超音波洗浄方法である。

【 0 0 1 4 】

また請求項 4 の発明による手段によれば、前記振動子の共振周波数が 0. 6 M H z から 2. 6 M H z の間であることを特徴とする超音波洗浄方法である。

【 0 0 1 5 】

また請求項 5 の発明による手段によれば、搬送波のデューティー比が 8 0 % 以下であることを特徴とする超音波洗浄方法である。

【 0 0 1 6 】

また請求項 6 の発明による手段によれば、被洗浄体を保持する保持機構と、超音波振動子を有し、供給されてきた洗浄液に対して超音波を印加して前期被洗浄体に該洗浄液を供給する超音波洗浄ユニットを有する超音波洗浄装置において、

前記超音波振動子を所定間隔の O N - O F F 繰り返し駆動する駆動手段とを有することを特徴とする超音波洗浄装置である。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の超音波洗浄方法とそれを用いた超音波洗浄装置について、実施の形態を図面を参照して説明する。

【 0 0 1 8 】

まず、本発明で用いている薬液を用いた化学洗浄と超音波を用いた物理洗浄との併用による洗浄の原理のメカニズムを、図 1 ( a ) から ( f ) の模式図を参照して説明する。

【 0 0 1 9 】

半導体基板や液晶表示装置用のガラス基板などの被洗浄体 1 には有機汚染物 2

を介してパーティクル 3 が付着している（図 1（a））。被洗浄体 1 の表面に洗浄液 4（例えば純水）を流し、図示しない超音波洗浄ユニットから、例えば 1.6 MHz 超音波を洗浄液 4 を介して、被洗浄体 1 の表面に照射し、表面に付着しているパーティクル 3 や有機汚染物 2 にも作用される（図 1（b））。洗浄液 4 は、超音波の照射を受けて、洗浄液 4 中に OH ラジカルが生成される（図 1（c））。生成された OH ラジカルにより洗浄体 1 の表面に付着している有機汚染物 2 が酸化分解する（図 1（d））。そして、超音波の照射による振動と、マイクロキャビテーションの衝撃波によりパーティクル 3 が被洗浄体 1 から離脱する（図 1（e））。パーティクル 3 が被洗浄体 1 からリフトオフして洗浄が終了する（図 1（f））。

## 【 0 0 2 0 】

次に、超音波洗浄の際に発生するダメージについて説明する。まず、以下の条件で被洗浄体に対して超音波洗浄を行なった実験結果を基に説明する。

## 【 0 0 2 1 】

被洗浄体サンプル	シリコンウエハ P 型（1、0、0）面
洗浄装置	枚葉スピン洗浄装置
処理条件	1 % 希フッ酸溶液（DHF）30 sec → 脱気水 1.6 MHz 10 min → オゾン水 1.6 MHz 60 sec → 1 % DHF 30 sec → オゾン水リンス 10 sec → スピンドライ 30 sec
超音波出力条件	電源出力 30 W

これらの条件により、被洗浄体 1 であるシリコンウエハ（半導体基板）のシリコン結晶に対するダメージの例で説明する。P 型（1、0、0）面水素アニール済シリコンウエハ 1 を、DHF で処理した後に、MHz 洗浄を 10 分間行った。なお、超音波振周波数は、0.6 MHz ～ 2.6 MHz の間であればよい。

## 【 0 0 2 2 】

もし、このとき、通常の駆動方式である連続波で駆動した MHz 帯の超音波をシリコンウエハ 1 に照射すると、図 2 に示すように、シリコンウエハ 1 の中央部のシリコン結晶の表面に、最大で 1 μm 程度のクラック 13 によるダメージが生



じる。この現象は、MHz帯の超音波に100Hzの搬送波を重畳させて駆動した場合でも同様に起きることを確認した。

#### 【0023】

さらに、MHz帯の超音波に重畳する搬送波の周波数を、図3(a)に示した100Hzから、上昇させて図3(b)に示すように200Hzおよび、図3(c)に示すように1000Hz、さらに、10000Hz(不図示)で実験を行った。

#### 【0024】

図4はその結果を示すグラフで、搬送波の周波数を上げていくとダメージの数は減少していくことが確認できた。なお、搬送波の周波数は、洗浄用の超音波を発振する振動子の共振周波数より低い値であればよい。

#### 【0025】

この現象の理由について、図5(a)～(d)に示す模式図を参照しながら、シリコンウエハの任意のある点に注目して説明する。その点に連続して超音波のパルスが照射されると、超音波はシリコンウエハ1の所定深さまで進行する(図5(a))。超音波が進行した領域のシリコン結晶12a、12b…12nは超音波により振動し、振り子のような現象により振幅が徐々に大きくなる。一方、超音波が進行しない領域でのシリコン結晶は、超音波で直接的に振動はしないが、超音波が進行した領域のシリコン結晶の振動に伴って振動し、それに引かれて振動する。それらの境界においてシリコン結晶12a、12b…12nに亀裂が生じはじめる、(図5(b))。さらに、超音波の照射が続くと境界の亀裂が拡大し(図5(c))。境界の亀裂が更に進行すると境界で破断し、クラック13が発生してダメージが生じる(図5(c))と考えられる。

#### 【0026】

次に、配線パターンのような構造体の場合を、図6(a)～(d)に示す模式図を参照して説明する。構造体14に超音波が照射されると、構造体14は、超音波の振動により、超音波の進行方向及びその逆方向に振動する(図6(a)、(b))。さらに、同一個所で超音波の照射を受けると、構造体14の振動は、振り子運動により増幅されて振幅が増大する(図6(c)(d))。振幅が一層拡

大すると破断によるダメージが生じる（図 6（e）（f））。

【 0 0 2 7 】

これらのことから、搬送波の周波数を上げることにより、一回当たりに連続して照射される超音波のパルス数を少なくすれば、増幅して大きくなった振幅を、超音波のパルスが照射されない時間で緩和することが出来ると考えられる。

【 0 0 2 8 】

図 7 は、ダメージの 1 波形当たりのパルス依存性を示すグラフである。ダメージの大きさに拘わらず、1 波形当たりのパルス数が少ないほどダメージも少ないことを示している。

【 0 0 2 9 】

したがって、被洗浄体の一点に連続して照射される超音波を制限するために、共振周波数の高周波を重畳する搬送波の波形を規定することにより、被洗浄体の一点に、一回に連続して当たるパルス数を設定し、また、次のパルスが当たるまでの間に緩和時間を設けることで振幅の増加を防ぐことができる。

【 0 0 3 0 】

また、図 8 は搬送波の周波数とパーティクルの除去能力についての実験結果のグラフである。搬送波の周波数が 2 5 0 0 H z 以下では、パーティクルの除去能力については周波数による差異が存在しないことを確認した。

【 0 0 3 1 】

以上の各実験結果から、搬送波の周波数は、超音波を発振する振動子の共振周波数より低い値であればよく、一般には、1, 0 0 0 H z 以上が実用範囲であるが、アモルファスなどダメージに対してより強いものでは、より低い 1 0 0 H z 程度でも許容される。逆に、配線パターンなどダメージに対してより弱いものでは 1 0 0 0 0 H z 以上が実用範囲になる。

【 0 0 3 2 】

また、デューティー（D u t y）比（印加時間／繰返し周期時間）に関しては、一度振子子の現象でゆれ始めた被洗浄体の所定箇所は、揺らされた時間とほぼ同程度の時間で停止すると考えられるので、D u t y 比を 5 0 % 以下にすることが望ましいが、D u t y 比を下げすぎると単位時間当たりに投入できる超音波のパ

ワーが限られることと、所定個所が必ずしも静止するまで緩和する必要はないことから、被洗浄体の構造と材質にも依存するが、概ね、Duty比は80%以下が実用範囲である。

#### 【0033】

次に、上述の超音波洗浄方法を用いた超音波洗浄装置について説明する。図9は、超音波洗浄装置の洗浄部の模式図である。

#### 【0034】

超音波洗浄装置は枚葉スピン洗浄装置で、被洗浄体1である、例えば、半導体基板を、保持機構であるターンテーブル22に立設したピン23により保持している。ターンテーブル22の回転軸25は軸受27で軸支され、また、モータ26により回転駆動される。なお、軸受27はケーシング28に固定されている。ケーシング28は上部が開口され、開口に超音波洗浄ユニット30とが配置されている。超音波洗浄ユニット30は、図示しない振動子と振動板を内蔵し、被洗浄体1の洗浄面に対して平行に移動自在に設けられている。また、ケーシング28の下部には洗浄液4の排出口29a、29bが設けられている。

#### 【0035】

これらの構成により、図示しない駆動手段により振動子が所定間隔のON-OFF繰り返し駆動され、超音波洗浄ユニット30から半導体基板1の被洗浄面には、搬送波に重畳した超音波が印加された洗浄液4が供給され、半導体基板（被洗浄体1）に対してダメージを与えることなく洗浄する。

#### 【0036】

以上に述べたように、本発明によればダメージを与えることなく、良好な超音波洗浄を行なうことができる。

#### 【0037】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、被洗浄体にダメージを与えることなく、精密な超音波洗浄を行なうことができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a) から (f) は、洗浄の原理のメカニズムの模式図。

【図 2】

シリコンウエハに形成せれたダメージの説明図。

【図 3】

(a) から (c) は、搬送波の波形図。

【図 4】

ダメージの搬送波の周波数依存を示すグラフ。

【図 5】

(a) から (d) は、ダメージ発生の推定メカニズムの説明図。

【図 6】

(a) から (f) は、ダメージ発生の推定メカニズムの説明図。

【図 7】

ダメージの 1 波形当たりのパルス依存性を示すグラフ。

【図 8】

搬送波の周波数とパーティクル除去能力の関係を示すグラフ。

【図 9】

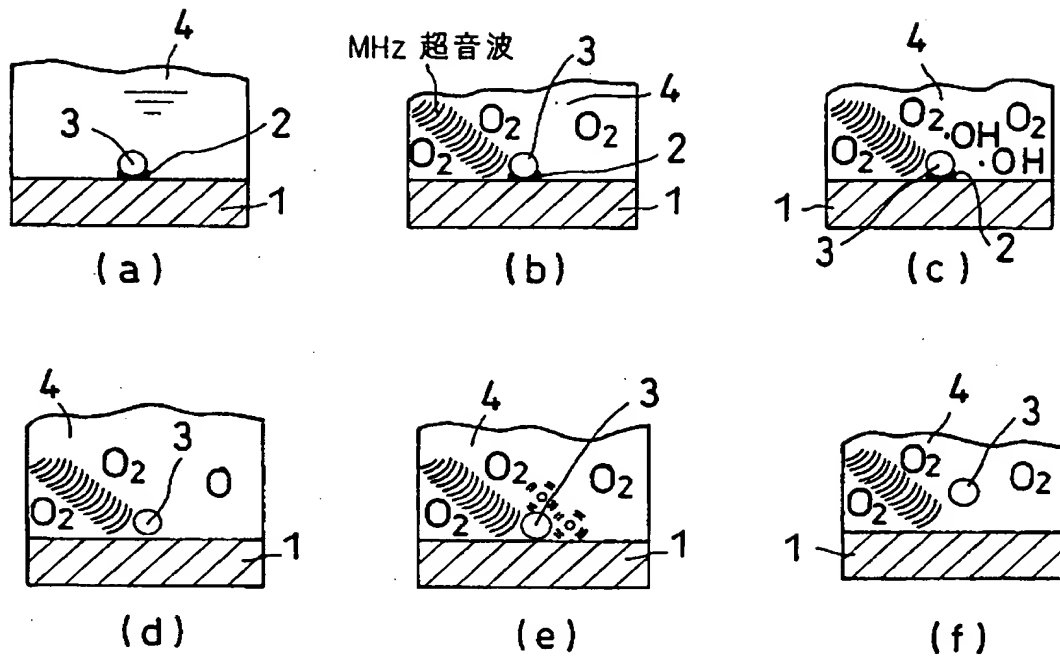
超音波洗浄装置の模式図。

【符号の説明】

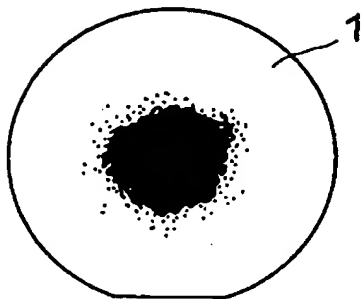
1 …被洗浄体、2 …有機汚染物、3 …パーティクル、4 …洗浄液、1 2 a、1 2 b ～ 1 2 n …シリコン結晶、1 3 …クラック、3 0 …超音波洗浄ユニット

【書類名】 図面

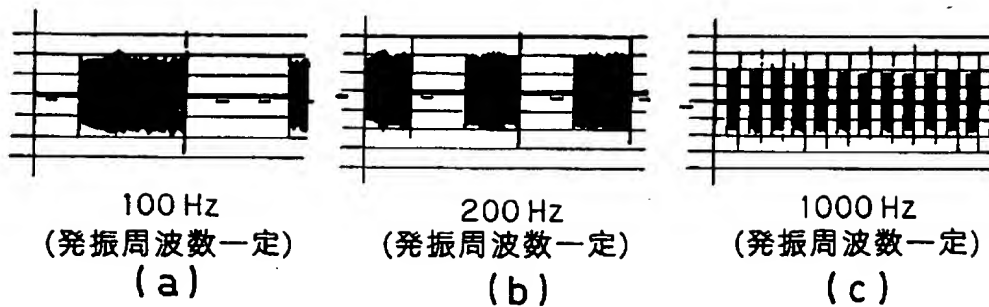
【図 1】



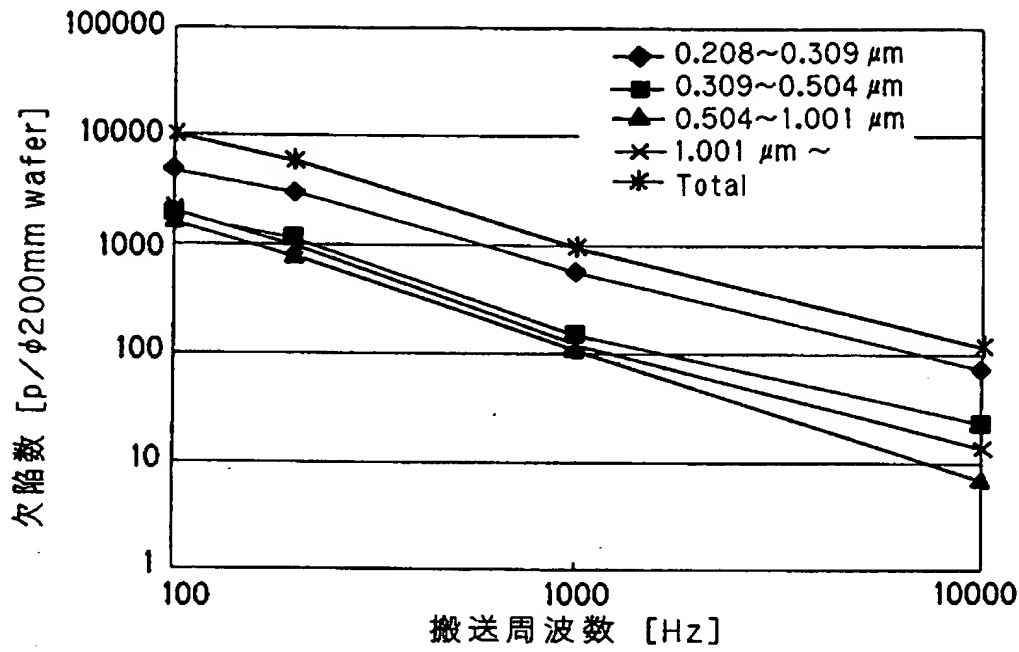
【図 2】



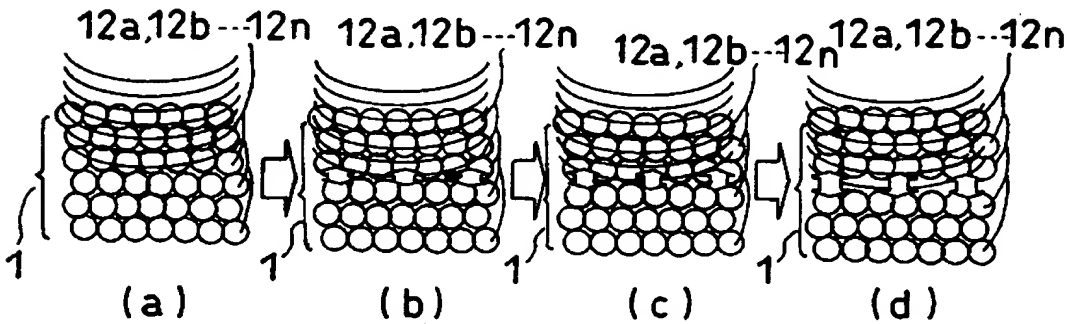
【図 3】



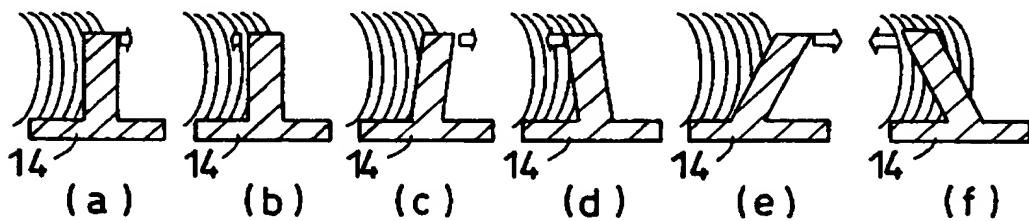
【図 4】



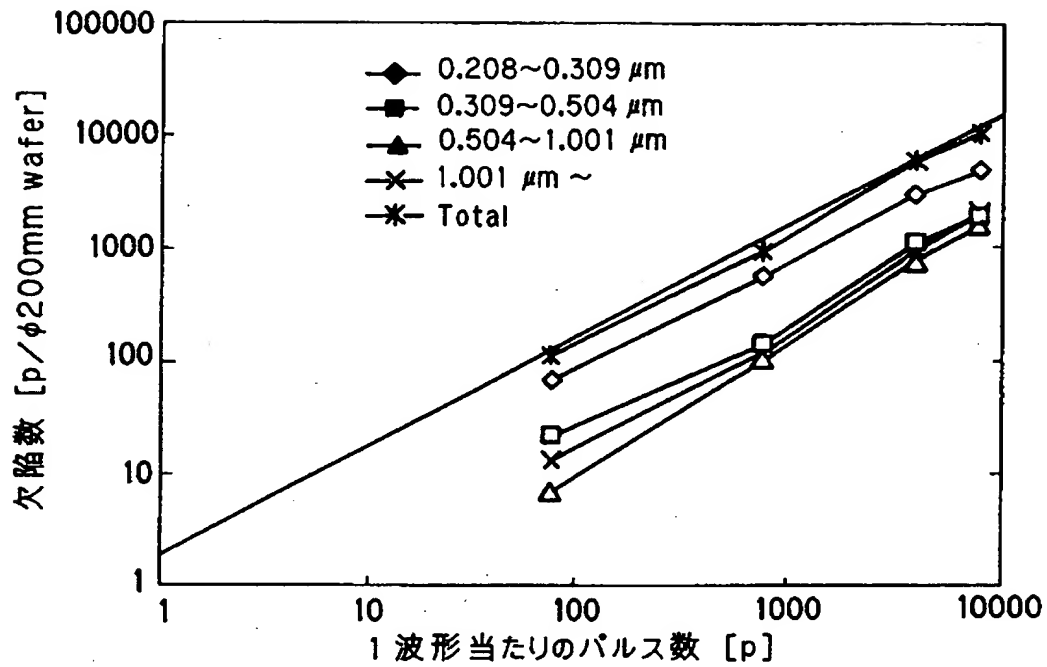
【図 5】



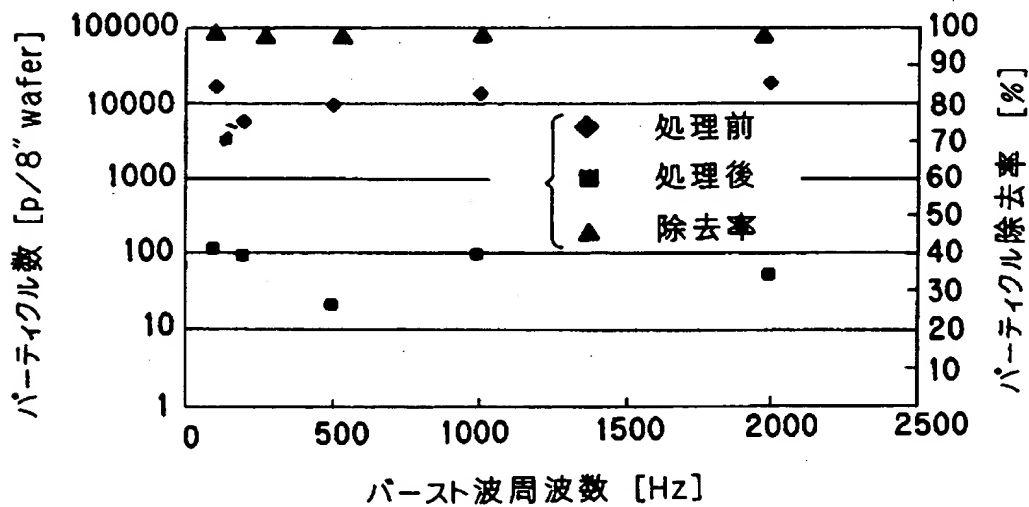
【図 6】



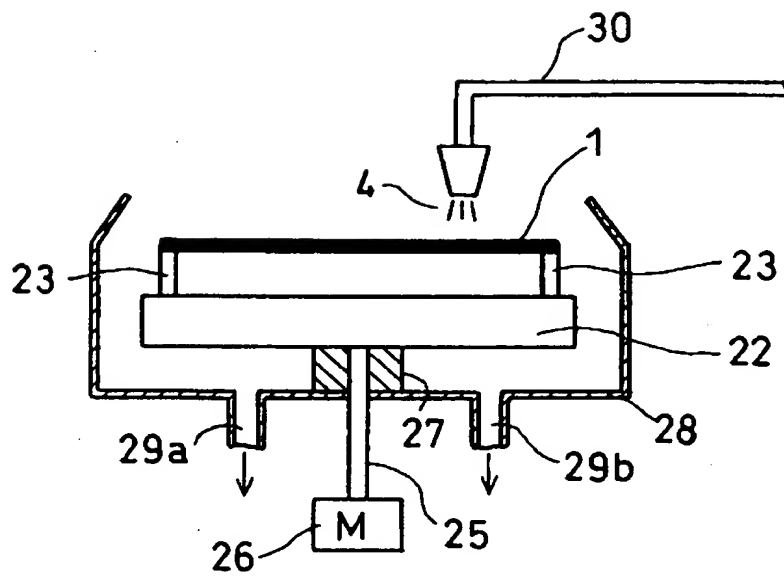
【図 7】



【図 8】



【図 9】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被洗浄体の表面に付着したパーティクルの除去効率を低下せず、また、ダメージを与えない超音波洗浄方法とその装置を提供すること。

【解決手段】 パルス波の超音波が印加された洗浄液 4 で被洗浄体 1 を洗浄する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名	株式会社東芝